

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080703

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

B65D 65/02

C08J 5/18

C08K 5/103

(21)Application number : 2001-184795

(71)Applicant : RIKEN VITAMIN CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.2001

(72)Inventor : SASHITA KAZUYUKI
HASEBE TADASHI

(30)Priority

Priority number : 2000184035 Priority date : 20.06.2000 Priority country : JP

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION, AND MATERIAL FOR AGRICULTURE OR MATERIAL FOR PACKAGING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having excellent properties as a plasticizer of a polyester-based polymer or resin which is a biodegradable resin, especially polylactic acid, further having high safety and adding small load on environment.

SOLUTION: This polyester resin composition is characterized in that the composition contains singly the acetic acid ester of diglycerol having >=50% acetylation rate or the acetic acid ester of the diglycerol, or a combination thereof with diacetylmonoacylglycerol having an >=8C fatty acid as a constituent fatty acid, as a plasticizer. The material for agriculture or the material for packaging is characterized in that the polyester resin composition is formed into a film or a sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80703

(P 2 0 0 2 - 8 0 7 0 3 A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)	
C08L 67/00	ZBP	C08L 67/00	ZBP	3E086
B65D 65/02		B65D 65/02		F 4F071
C08J 5/18	CFD	C08J 5/18	CFD	4J002
C08K 5/103		C08K 5/103		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全6頁)

(21) 出願番号	特願2001-184795 (P 2001-184795)	(71) 出願人	390010674 理研ビタミン株式会社 東京都千代田区三崎町 2 丁目 9 番18号
(22) 出願日	平成13年6月19日 (2001.6.19)	(72) 発明者	指田 和幸 大阪府枚方市出口 1 - 1 - 32 理研ビタミ ン株式会社大阪工場内
(31) 優先権主張番号	特願2000-184035 (P 2000-184035)	(72) 発明者	長谷部 忠 大阪府枚方市出口 1 - 1 - 32 理研ビタミ ン株式会社大阪工場内
(32) 優先日	平成12年6月20日 (2000.6.20)	(74) 代理人	100073210 弁理士 坂口 信昭
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物及び農業用資材又は包装用資材

(57) 【要約】

【課題】 生分解性樹脂であるポリエステル系の重合体又は樹脂、特にポリ乳酸の可塑剤として優れた性能を有し、且つ、安全性が高く環境負荷の小さい化合物を提供する。

【解決手段】 アセチル化率 5 0 % 以上のジグリセロール酢酸エステル又は当該ジグリセロール酢酸エステル単独、又はこれと炭素数 8 以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールとを可塑剤として含有することを特徴とするポリエステル、及び該ポリエステル樹脂組成物からフィルム又はシートへ成形されたことを特徴とする農業用資材又は包装用資材である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アセチル化率50%以上のジグリセロール酢酸エステルを可塑剤として含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載のジグリセロール酢酸エステルと炭素数8以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールとを含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】ポリエステルがポリ乳酸であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】請求項1、2又は3に記載のポリエステル樹脂組成物からフィルム又はシートへ成形されたことを特徴とする農業用資材又は包装用資材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル樹脂組成物に関し、詳しくは、ポリ乳酸を主成分とするポリエステル樹脂に特定の構造式を有する可塑剤を含有する加工性及び物性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン或いはポリ塩化ビニル等のプラスチック製品は、食品包装、建築材料或いは家電製品などの様々な広い分野で利用され、日常生活で不可欠な物となっている。

【0003】しかしながら、それらプラスチック製品は耐久性という特徴を有する反面において、それが利用の使命を終え廃棄物になった場合には、その良好な耐久性がために自然界での分解性に劣り、生物系に影響を及ぼすなど、環境破壊の原因となるマイナスの反面を持っている。

【0004】プラスチックの持つそのような欠点を克服するために注目を集めているのが生分解性プラスチックである。生分解性プラスチックは環境中に生息する微生物が産出する酵素の働きによりごく短時間に低分子化合物に分解され、最終的には水や二酸化炭素などの無機物に分解される。

【0005】近年の環境問題への問題意識の昂まりによってプラスチック製品のリサイクルが法規化され、リサイクル、リユースと共に環境中で容易に分解される所謂生分解性プラスチックが注目され、官民共にその研究・開発に力を注いでいる。その用途としては特に環境中で使用される農業用資材（例えば、根菜類育成用ハウスに用いるシートないしフィルムなど）や回収が困難である食品包装分野に用いられる資材（例えば、食品包装フィルムないしシートなど）、その他の包装用資材（例えば、衣料、日用雑貨包装用シートないしフィルムなど）などでの利用が期待されている。

【0006】それら生分解性プラスチックは大きく分けて微生物産出系、天然物利用系或いは化学合成系がある

が、現在実用化され始めている生分解性プラスチックとしては脂肪族ポリエステル系、変性ポリビニルアルコール、或いはでんぷん変性体などに大別される。

【0007】脂肪族ポリエステルとしてはポリブチレンサクシネートやポリヒドロキシブチレートなどがあり、半合成系重合体としてポリ乳酸がある。

【0008】ポリ乳酸はポリエチレンと同等の引張強度、ポリエチレンテレフタレートと同等の透明性を有する結晶性熱可塑性高分子であり、医薬用の縫合糸などに用いられ、安全性は高く、また、燃焼した場合も燃焼カロリーがポリエチレン、ポリプロピレンなどの約1/3と小さく、焼却炉を痛めることが少なく、有害なガスの発生もない。また、そのような利点のために近年になって製造法や応用用途などの研究開発が盛んになり、今後、用途の多角化とそれに伴う生産量の増加が期待される。

【0009】しかしながら、ポリ乳酸にはそのような長所を有する反面、その成形品は硬く、柔らかさが要求される分野、特にフィルムや包装資材などには使用が制限されていた。硬さを改善し、柔らかさを付与するには可塑剤の添加が一つの方法であるが、可塑剤として作用するには、（1）可塑化される重合体又は樹脂との相溶性に優れていること、（2）可塑化効率がよいこと、

（3）加工後の揮発、移行或いは染み出しによる性能の低下がないこと、のような条件を備える必要がある。

【0010】ポリ乳酸及びポリ乳酸を主成分とする樹脂の可塑剤としては、トリアセチン（島津評論、Vol. 54、No. 155（1997. 3）：特開平6-184147号公報；同7-177826号公報）、脂肪族ジカルボン酸及び／又は鎖状分子ジオールのエステル或いはそれらを主成分とする脂肪族ポリエステル（特開平8-199053号公報；同8-245866号公報）、トリアセチン、トリブチン又はブチルフタリルブチルグリコレート（特開平9-296103号公報）、炭素数1～10のアルキル基を有するグリセリン誘導体（特開平11-323113号公報）或いは炭素数6～18のアシル基を有するジアセチルモノアシルグリセロール（特開2000-302956号公報）などが開示されているがいずれも性能や物性において一長一短があり、十分満足できるものとは言えない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性樹脂であるポリエステル系の重合体又は樹脂、特にポリ乳酸の可塑剤として優れた性能を有し、且つ、安全性が高く環境負荷の小さい化合物を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸樹脂等のポリエステル樹脂にアセチル化率50%以上のジグ

リセロール酢酸エステル単独、又は当該ジグリセロール酢酸エステルに炭素数8以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールと併用添加することにより上記課題が達成されることを見出し本発明を完成したものである。

【0013】即ち、本発明は以下に記載する構成を有するものである。

【0014】1. アセチル化率50%以上のジグリセロール酢酸エステルを可塑剤として含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【0015】2. 上記1に記載のジグリセロール酢酸エステルと炭素数8以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールとを可塑剤として含有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【0016】3. ポリエステル樹脂がポリ乳酸であることを特徴とする上記1又は2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【0017】4. 上記1、2又は3に記載のポリエステル樹脂組成物からフィルム又はシートへ成形されたことを特徴とする農業用資材又は包装用資材。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明についてさらに詳しく説明する。

【0019】本発明におけるポリエステルはポリ乳酸を主たる対象とするものである。使用されるポリ乳酸樹脂はその重合度或いは品質を問わない。又、ポリ乳酸のホモポリマーのみならず、グリコール酸、ε-カプロラクトン、トリメチレンカーボネート或いはポリエチレングリコールなどの共重合体を併用してもよい。又、ポリ乳酸樹脂の物性を損なわない範囲において、酢酸セルロース、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートとバリレートとの共重合体、キチン、キトサン或いはでん粉など、他の生分解性高分子を配合しても構わない。

【0020】本発明に使用される可塑剤はアセチル化率50%以上のジグリセロール酢酸エステル単独又は当該ジグリセロール酢酸エステルと炭素数8以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールの混合物である。

【0021】本発明に用いられるジグリセロール酢酸エステルは、通常ジグリセロールに無水酢酸を反応させてアセチル化し、副生する酢酸を除去する方法が簡便な製造方法であるが、特にその製造方法を限定するものではない。本発明に用いられるアセチル化率50%以上のジグリセロール酢酸エステルは、ジエステル、トリエステル或いはテトラエステルの単独又は混合物として用いることが可能である。

【0022】本発明に用いられるジアセチルモノアシルグリセロールを構成する脂肪族脂肪酸としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ

チン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、エルシン酸、ジエチルヘキシル酸等の炭素数8以上の脂肪酸の単独又は混合物が使用できる。ジアセチルモノアシルグリセロールは、グリセロールと脂肪酸とのエステル化反応又はグリセロールと脂肪酸アルキルエステル或いは油脂等のトリグリセライドとのエステル交換反応など公知の方法により得られた反応モノグリセライド又は蒸留モノグリセライドと無水酢酸との反応、或いはトリグリセライドとトリアセチンとのエステル交換反応等の方法によって得られるが、特にその方法を限定するものではない。

【0023】これら、ジアセチルモノアシルグリセロールはポリエステル樹脂の可塑剤としての効果を有するが樹脂との相溶性が十分ではなくブリードし易い短所を有しており、特に融点の高いパルミチン酸、ステアリン酸等の炭素数の多い飽和脂肪酸のエステルにおいてはその傾向が強くなる。逆に炭素数7以下の脂肪酸のエステルにおいては可塑剤としての効果は優れているが加工中の加熱による揮発性が高い等の短所を有している。従って、本発明に用いられるジアセチルモノアシルグリセロールを構成する脂肪酸としては炭素数8以上で融点の低い、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、エルシン酸等が好ましく、中でも酸化安定性を考慮すると飽和脂肪酸であるカプリル酸、カプリン酸及びラウリン酸がより好ましい。

【0024】これらのジアセチルモノアシルグリセロールの単独使用においては加工されたポリエステル樹脂製品においてブリード現象が発生し易いという短所を有するが、上記ジグリセロール酢酸エステルを併用することによりそのブリード現象が抑制され、ジアセチルモノアシルグリセロールの使用上の問題点が改善される。ジグリセロール酢酸エステルとジアセチルモノアシルグリセロールとを併用する場合には、両成分の混合比率としてはジグリセロール酢酸エステルを10質量%以上とすることによりブリードが抑制される。

【0025】本発明において、可塑剤の樹脂に対する配合量は任意の量であるが、通常は樹脂に対して5~50質量%の範囲が好ましい。

【0026】本発明は、(1)アセチル化率50%以上のジグリセロール酢酸エステルを可塑剤として含有すること、(2)上記ジグリセロール酢酸エステルと炭素数8以上の脂肪族脂肪酸を構成脂肪酸とするジアセチルモノアシルグリセロールとの2成分を可塑剤として含有すること、を包含する。尚、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明以外の可塑剤を併用してもよい。

【0027】本発明におけるポリエステル樹脂組成物は通常のプラスチックの成形に用いられる押出し機、射出成形機などを用いて押出し、射出或いは熱成形が可能である。また、成形温度は180℃~220℃が好ましい。ポリマーブレンドを行う場合には二軸押出し機の方

が望ましい。押出し機中で熔融された樹脂組成物は、Tダイ、インフレーションなどによりシート或いはフィルムへ成形される。

【0028】また、これらの樹脂には安定剤、滑剤、酸化防止剤、スリップ剤、防曇剤などが使用されることがあるが、これらの添加剤は本発明の可塑剤の効果を阻害しない範囲内で使用することが可能である。

【0029】上記のシートないしフィルムは、農業用資材（いわゆるビニールハウスの如き根菜類等の育成用ハウスの資材など）や食品包装用資材（いわゆるラップフィルム）の如き食品類の包装資材など、その他の包装用資材（例えば、衣料、日用雑貨包装用資材）に用いて好適である。

【0030】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】本実施例の評価試験には、ポリ乳酸として島津製作所社製「ポリ乳酸ラクティ（グレード#9021、平均分子量145,000）」を用い、加水分解による分子量の低下を防止するため、110℃、4時間の加熱乾燥処理を施し、水分を除去した後、ポリ乳酸に対して、実施例及び比較例毎に、下記試験試料の所定量（表1に記載した）を配合し（例えば、実施例1では、上記ポリ乳酸樹脂に下記試験試料-1を20質量%添加したこと、又、実施例8では、上記ポリ乳酸樹脂に下記試験試料-2を2質量%と下記試験試料-5を18質量%添加したことを示す。）、二軸押出し機を用いて200℃で押出しペレットを作成した。このペレットを用い、それぞれの試験に記載した試験片を作成し、「引張試験」、「曲げ試験」及び「ブリード状態観察」を行い品質を評価した。

【0032】【試験-1】引張試験

試験はJISK-7113に基づいて行った。試験片は1号試験片を用いた。試験片は樹脂組成物を東芝機械社製射出成形機IS55EPNを使用して作成した。作成した試験片は温度23℃、湿度50%RHの条件下に1日保存したものを試験に供した。試験機器としてはオリエンテック社製テンシロン万能試験機RTC-1310を用いた。つかみ具間距離は120mm、試験速度は200mm/分の条件とした。

【0033】【試験-2】曲げ試験

試験はJISK-7203に基づいて行った。試験片は幅12cm、厚さ6mmのものを用いた。試験片は樹脂組成物を東芝機械社製射出成形機IS55EPNにより作成した。作成した試験片は温度23℃、湿度50%RHの条件下で1日保存したものを試験に供した。試験機器としてはオリエンテック社製テンシロン万能試験機RTC-1310を用いた。試験速度は3mm/分とした。

【0034】【試験-3】ブリード性

プレスシートにより10mm×10mm、厚さ3cmの

試験片を作成し、温度50℃、湿度50%RHの条件下に1週間保存し、ブリードを観察した。結果は次のように表した。

○：ブリードを認めない

△：ブリードが僅かに認められる

×：ブリードが多い

【0035】

【試験試料-1】ジグリセロールテトラアセテート
ジグリセリン1モルに無水酢酸4モルを反応させアセチル化した後、減圧蒸留により酢酸を除去し、試験用のジグリセロールテトラアセテート製品を得た。

【0036】

【試験試料-2】ジグリセロールトリアセテート
ジグリセロール1モルに無水酢酸3モルを反応させ、試験試料-1と同様処理して、試験用のジグリセロールトリアセテート製品を得た。

【0037】

【試験試料-3】ジグリセロールジアセテート
ジグリセロール1モルに無水酢酸2モルを反応させ、試験試料-1と同様処理して、試験用のジグリセロールジアセテート製品を得た。

【0038】

【試験試料-4】ジグリセロールモノアセテート
ジグリセロール1モルに無水酢酸1モルを反応させ、試験試料-1と同様処理して、試験用のジグリセロールモノアセテート製品を得た。

【0039】【試験試料-5】グリセロールジアセトモノカプリレート

グリセロール1モルとカプリル酸1モルとをエステル化反応後、分子蒸留により純度約90質量%のグリセロールモノカプリル酸エステルを得た。このグリセロールモノカプリル酸エステル1モルに2.1モル相当の無水酢酸を反応させてアセチル化した後、減圧蒸留により酢酸を除去し、試験用のジアセチルモノカプリレート製品を得た。

【0040】

【試験試料-6】グリセロールジアセトモノカプレート
グリセロール1モルとカプリン酸1モルとをエステル化反応後、分子蒸留により純度約90質量%のグリセロールモノカプリン酸エステルを得た。このグリセロールモノカプリン酸エステル1モルに2.1モル相当の無水酢酸を反応させてアセチル化した後、減圧蒸留により酢酸を除去し、試験用のグリセロールジアセトモノカプレート製品を得た。

【0041】

【試験試料-7】グリセロールジアセトモノラウレート
グリセロールモノラウレート（ボエムM-300：理研ビタミン社、モノグリセライド純度約90質量%）1モルに2.1モル相当の無水酢酸を反応させてアセチル化した後、減圧蒸留により酢酸を除去し、試験用のグリセ

ロールジアセトモノラウレート製品を得た。

【0042】

【試験試料-8】ジ(2-エチルヘキシル)フタレート：市販品

【試験試料-9】ジブチルフタレート：市販品

【試験試料-10】アセチルクエン酸トリブチル：市販品

【試験試料-11】トリアセチン：市販品

【0043】(試験結果)

試験・評価結果を表1に示す。

尚、表中の「%」は「質量%」である。

【0044】

【表1】

	試料添加量 (%)	引張最大応力 (MPa)	引張弾性率 (MPa)	曲げ最大応力 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	ブリード性
実施例1	試料-1 20%	17.2	56.9	14.8	44.5	○
実施例2	試料-2 20%	18.5	58.7	15.1	46.3	○
実施例3	試料-3 20%	19.2	61.4	17.8	47.3	○
実施例4	試料-1 40%	10.4	36.7	8.9	31.4	○
実施例5	試料-1 15% 試料-5 5%	18.2	57.0	15.1	46.1	○
実施例6	試料-2 10% 試料-6 10%	19.0	59.7	16.4	47.2	○
実施例7	試料-1 3% 試料-6 17%	19.4	61.9	18.2	48.4	○
実施例8	試料-2 2% 試料-5 18%	19.5	62.3	19.7	50.1	○
比較例1	無添加	81.4	2552.3	100.7	2707.0	○
比較例2	試料-1 3%	72.3	1622.0	63.8	1303.1	○
比較例3	試料-1 60%	6.1	15.9	5.2	16.8	△
比較例4	試料-4 20%	30.5	567.4	29.1	528.1	×
比較例5	試料-5 20%	15.5	55.2	13.6	43.4	△
比較例6	試料-1 1% 試料-5 19%	15.8	56.7	14.8	44.9	△
比較例7	試料-1 1% 試料-7 19%	25.5	83.3	24.2	71.8	△
比較例8	試料-8 20%	55.1	1264.7	47.8	1099.2	×
比較例9	試料-9 20%	45.7	1086.2	42.6	832.9	×
比較例10	試料-10 20%	42.1	926.7	40.5	869.3	×
比較例11	試料-11 20%	38.4	889.4	34.6	786.2	○

【0045】

【発明の効果】本発明の可塑剤を添加することにより、

可塑性が良好で環境にやさしい生分解性ポリエステル樹脂製品を供給することが可能になる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3E086 AB01 AD01 BA02 BA15 BB90
CA01 CA35
4F071 AA43 AC10 AH01 AH04 BA01
BB05 BB06 BB09 BC01
4J002 CF001 CF181 EH046 FD026
GA01 GG02